

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**CARLOS EDUARDO BORATO**

**Desenvolvimento de sensores poliméricos para  
detecção de metais pesados e avaliação da  
qualidade da água**

**São Carlos  
2007**

**CARLOS EDUARDO BORATO**

**Desenvolvimento de sensores poliméricos para  
detecção de metais pesados e avaliação da  
qualidade da água**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de Doutor em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento,  
Caracterização e Aplicação de Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

**São Carlos  
2007**

AUTORIZO REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Borato, Carlos Eduardo.

Desenvolvimento de sensores poliméricos para detecção de metais pesados e avaliação da qualidade da água / Carlos Eduardo Borato; orientador Osvaldo Novais de Oliveira Jr. --São Carlos, 2007.

174 f

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais – Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Língua eletrônica. 2. Eletrodos de cromo. 3. Filmes finos.  
4. nanopartículas de quitosana. 5. impedância. I. Título.

# Folha de Aprovação

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. pela valiosa orientação e por nunca ter deixado de acreditar em mim. Sua amizade e paciência foram de grande valia.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela co-orientação, amizade e por ter me dado a oportunidade de começar na iniciação científica em 1995.

Ao Renê, Ferrazine, Gilmar e Wilson pela inestimável colaboração no trabalho.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária pela disponibilização completa de seus laboratórios, equipamentos, pessoal e materiais necessários ao trabalho.

Ao Fábio de Lima Leite pela constante colaboração no trabalho e pelo apoio e amizade nas fases ruins.

À Rejane Celi Goy pelo trabalho em conjunto, por ter me dado força e emprestado seus ouvidos às minhas lamentações.

À toda a minha família que sempre torceu por mim.

À todos os amigos que fiz na Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Aos meus velhos e novos amigos que de alguma maneira fizeram parte de tudo isso.

## RESUMO

Línguas eletrônicas constituídas de filmes nanoestruturados depositados sobre eletrodos metálicos, e empregando a técnica de espectroscopia de impedância como princípio de detecção, vêm apresentando excelentes resultados para a diferenciação de substâncias que constituem os paladares básicos e na detecção de impurezas em amostras líquidas. A principal limitação para o uso comercial é a necessidade da substituição das unidades sensoriais do arranjo, que necessita de recalibração. Nesta tese introduzimos um novo arranjo de unidades sensoriais, constituídos de eletrodos de cromo eletrodepositados, que não necessitam de filmes finos. Usando arranjos de cinco ou dez unidades sensoriais nominalmente idênticas, obtivemos uma língua eletrônica capaz de detectar paladares básicos e íons de cobre em água em concentrações abaixo de  $1\mu\text{M}$ . As diferenças nas respostas elétricas dos eletrodos são oriundas das diferenças na sua morfologia. A alta sensibilidade apresentada foi explorada na análise de vinhos e amostras de águas coletadas de vários rios e lagos. Similarmente às línguas eletrônicas com filmes nanoestruturados, o arranjo sensorial de eletrodos de cromo foi capaz de distinguir vinhos de uma mesma varietal e produtor, mas de diferentes safras, e de um mesmo produtor e safra, mas de diferentes variedades. Tentamos também melhorar o desempenho das línguas eletrônicas combinando unidades constituídas de filmes finos de quitosana e poli(*o*-etoxianilina). Apesar do interesse nas propriedades advindas da interação entre esses materiais, especialmente quando a quitosana foi utilizada na forma de nanopartículas, o desempenho foi similar ao da língua eletrônica contendo eletrodos de cromo sem filmes.

## ABSTRACT

Electronic tongues based on nanostructured films and employing impedance spectroscopy as the principle of detection have proven excellent to distinguish between basic tastes and detect trace amounts of impurities in liquid samples. The main limitation for a commercial use, though, is the need to replace the sensing units of the sensor array, which requires recalibration, owing to the relatively poor stability of the nanostructured films. In this thesis we introduce a new arrangement for the sensing units, which are produced from electrodeposited chrome electrodes, with no need to adsorb an organic film. Using an array with 5 or 10 nominally identical chrome electrodes, we obtained an electronic tongue capable of detecting basic tastes and copper ions in water down to the  $1\mu\text{M}$  level. The differences in electrical properties for the electrodes arose from differences in morphology. Furthermore, this high sensitivity could be exploited in the analysis of wines, and water samples collected from various rivers and lakes. Similarly to electronic tongues made with nanostructured films, the sensor array with electrodeposited chrome electrodes was capable of distinguishing wines from the same grape and producer, but different vintages, or from the same producer and vintage but different grapes. We also attempted to optimize the performance of electronic tongues by combining sensing units made of chitosan and poly(o-ethoxyaniline). In spite of the interesting properties deriving from the interaction between these components, especially when chitosan nanoparticles were used, the performance of the sensor array was similar to that of the electronic tongue obtained with bare chrome electrodes.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

I – INTRODUÇÃO.....	1
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – Polímeros condutores.....	4
2.2 – Polianilinas.....	8
2.2.1 – Condutividade elétrica.....	9
2.2.2 – Condutividade elétrica na polianilina.....	10
2.2.3 – Dopagem.....	16
2.3 – Polímeros naturais.....	17
2.3.1 – Quitina.....	17
2.3.2 – Quitosana.....	19
2.4 – Compreensão e desenvolvimento de um sensor gustativo.....	22
2.5 – Materiais para línguas eletrônicas.....	26
2.6 – Sensor gustativo aplicado ao meio ambiente.....	28
III – TÉCNICA DE PROCESSAMENTO DE DADOS – PCA.....	31
3.1 – Descrição do método estatístico utilizado.....	31
IV – MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 – Materiais.....	46
4.1.1 – Fabricação de novos tipos de sensores.....	46
4.1.2 – Substâncias utilizadas na preparação dos paladares.....	47



4.1.3 – Vinhos utilizados no estudo.....	48
4.1.4 – Soluções de cobre.....	48
4.1.5 – Amostras de água coletadas do meio ambiente.....	48
4.1.6 – Solução polimérica.....	49
4.1.7 – Solução de quitosana.....	49
4.1.8 – Preparação de nanopartículas de quitosana.....	49
4.1.9 – Solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	50
4.1.10 – Solução Aquosa de NH <sub>4</sub> OH e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	50
4.2 – Métodos.....	50
4.2.1 – Estudo da interação entre soluções de POEA, Nanopartículas de Quitosana e Quitosana por meio de UV-Vis.....	50
4.2.2 – Filmes de POEA, Nanopartículas e Quitosana.....	51
4.2.3 – Espectroscopia Ultra-Violeta Visível (UV-Vis.).....	53
4.2.4 – Microscopia de Força Atômica.....	55
4.2.5 – Tamanho das Nanopartículas de Quitosana.....	57
4.2.6 – Medidas elétricas.....	58
4.2.7 – Coleta de dados da Língua Eletrônica.....	58
4.2.7.1 – Estudo das soluções dos paladares padrões.....	58
4.2.7.2 – Estudo das soluções de CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O.....	59
4.2.7.3 – Procedimento para o estudo dos vinhos.....	60
4.2.7.4 – Amostras de águas do meio ambiente.....	61
4.2.8 – Montagem do arranjo sensorial.....	61
4.2.9 – Análise dos dados.....	62
V – LÍNGUA ELETRÔNICA COM ELETRODOS SEM FILME.....	63
5.1 – Eletrodos sem filme – Nova tecnologia para sensores.....	63
5.1.1 – Testes iniciais com os novos sensores de face simples.....	63
5.1.2 – Escolha do intervalo de frequência.....	71
5.1.3 – Paladares Básicos.....	72
5.1.3.1 – Paladar doce (Sacarose).....	72
5.1.3.2 – Paladar salgado (NaCl e KCl).....	77
5.1.3.3 – Paladar azedo (HCl).....	83
5.1.4 – Diferenciando os paladares.....	89
5.1.4.1 – Reprodutibilidade dos resultados.....	95

5.1.5 – Limite de detecção do arranjo sensorial.....	99
5.2 – Estudo de líquidos complexos (Vinhos).....	107
5.3 – Análise de águas.....	112
5.4 - Conclusões.....	115
VI – PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DE UM ARRANJO COM FILMES POLIMÉRICOS.....	118
6.1 – Eletrodos recobertos com filmes poliméricos.....	118
6.1.1 – Estudo da interação entre soluções de POEA, Nanopartículas de Quitosana e Quitosana por meio de UV-Vis.....	118
6.1.2 – Diâmetro médio das nanopartículas de quitosana.....	122
6.1.3 – Construção dos filmes finos LBL.....	122
6.1.3.1 – Determinação dos tempos mínimos de imersão do substrato para a deposição da 1º camada de quitosana e nanopartículas de quitosana.....	122
6.1.3.2 – Deposição dos filmes LBL.....	128
6.1.3.3 – Análise de microscopia de força atômica (AFM).....	141
6.2 – Interação das soluções poliméricas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	147
6.3 – Interação dos filmes LBL com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	151
6.4 – Aplicação dos filmes LBL nos eletrodos de cromo para detecção de cobre.....	153
6.4.1 – Estudo de detecção em altas concentrações.....	153
6.4.2 – Estudo de detecção em baixas concentrações.....	159
6.5 – Conclusões.....	162
VII – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	164
VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

